

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
2 août 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/55224 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08F

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/00181

(22) Date de dépôt international : 19 janvier 2001 (19.01.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 00/00835 24 janvier 2000 (24.01.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : RIONDEL, Alain [FR/FR]; 74, rue Nationale, F-57600 Forbach (FR). TEMBOU N'ZUDIE, Denis [FR/FR]; 10, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). LEGRAND, Yvon [FR/FR]; 107, avenue Jean Jaurès, F-62800 Lievin (FR). VANHOYE, Didier [FR/FR]; 9, rue du Moulin, F-60600 Breuil le Vert (FR).

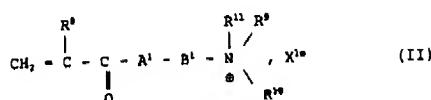
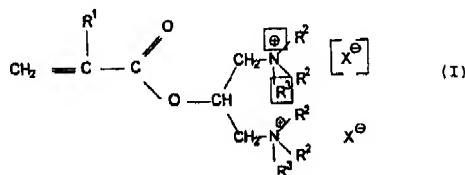
(74) Mandataire : RIEUX, Michel; Atofina, Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

*[Suite sur la page suivante]*

**(54) Title:** WATER SOLUBLE SALINE AQUEOUS DISPERSIONS OF COPOLYMERS BASED ON CATIONIC MONOMERS, METHOD FOR MAKING SAME AND USES THEREOF

**(54) Titre :** DISPERSIONS AQUEUSES SALINES DE COPOLYMERES HYDROSOLUBLES A BASE DE MONOMERES CATIONIQUES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEURS APPLICATIONS



**WO 01/55224 A2**

**(57) Abstract:** The invention concerns a water soluble saline dispersion of a copolymer obtained from a composition of water soluble monomers, comprising for 100 mole parts, 0.5 to 65 mole parts of at least a compound (I) and 0.5 to 95 mole parts of at least a monomer (II) and/or diethylaminoethyl (meth)acrylate quaternized with dimethyl sulphate wherein R<sup>1</sup> = H or -CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> or -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; and compound (I) is optionally quaternized on one of the nitrogen atoms, which is symbolised by the fact that the R<sup>3</sup>, X<sup>-</sup> and \* associated with said nitrogen is between square brackets; when compound (I) is quaternized on a single nitrogen, R<sup>3</sup> and X<sup>-</sup> represent the following: (1) R<sup>3</sup> = -CH<sub>3</sub> or CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; and X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> or CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>; or (2) R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> with p an integer from 3 to 11; and X<sup>-</sup> = Br<sup>-</sup> or I<sup>-</sup>; when compound (I) is quaternized on both nitrogens, both X<sup>-</sup> can be identical or different and the both R<sup>3</sup>, can be identical or different, in which case (3) R<sup>3</sup> = -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; and X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>; and (4) R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> with p an integer from 3 to 11; and X<sup>-</sup> = Br<sup>-</sup> or I<sup>-</sup>; (5) among the compounds (I) quaternized on both nitrogens and having two different R<sup>3</sup>, if one of the R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, or C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; and X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> of CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>; and the other = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, the associated X<sup>-</sup> representing Cl<sup>-</sup>, or represents -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> with p an integer from 3 to 11. The associated X<sup>-</sup> representing Br<sup>-</sup> or I<sup>-</sup>; R<sup>8</sup> = H or CH<sub>3</sub>; A<sup>1</sup> = O or NH; B<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- or -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- or -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-; R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; R<sup>11</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-CH<sub>3</sub> (o = 3 to 9) or benzyl; X<sup>-</sup> = monovalent ion.

*[Suite sur la page suivante]*



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

(57) Abrégé : Cette dispersion aqueuse saline d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une composition de monomères hydrosolubles, comprend pour 100 parties en moles, de 0,5 à 65 parties en moles d'au moins un composé (I) et 0,5 à 95 parties d'au moins un monomère (II) et/ou de (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle quaternisé par le sulfate de diméthyle: R<sup>1</sup> = H ou -CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; et le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R<sup>3</sup>, X<sup>-</sup> et + associés à cet azote sont entre crochets; lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote, R<sup>3</sup> et X<sup>-</sup> ont les significations suivantes: (1) R<sup>3</sup> = -CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; et X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> ou CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>; ou (2) R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> avec p entier de 3 à 11; et X<sup>-</sup> = Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>; lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X<sup>-</sup> peuvent être identiques ou différents et les deux R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents, auquel cas (3) R<sup>3</sup> = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; et X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>; et (4) R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> avec p entier de 3 à 11; et X<sup>-</sup> = Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>; (5) parmi les composé (I) quaternisés sur les deux azotes et ayant les deux R<sup>3</sup> différents, si l'un des R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; et X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> ou CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>; et l'autre = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, le X<sup>-</sup> associé représentant Cl<sup>-</sup>, ou représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> avec p entier de 3 à 11, le X<sup>-</sup> associé représentant Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>; R<sup>8</sup> = H ou -CH<sub>3</sub>; A<sup>1</sup> = O ou NH; B<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ou -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>; R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>11</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub> (O = 3 à 9) ou benzyle; X<sup>-</sup> = ion monovalent.

DISPERSSIONS AQUEUSES SALINES DE COPOLYMÈRES HYDROSOLUBLES À  
BASE DE MONOMÈRES CATIONIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION  
ET LEURS APPLICATIONS.

La présente invention porte sur des dispersions  
5 aqueuses salines de nouveaux (co)polymères hydrosolubles à  
base de nouveaux monomères cationiques, sur la préparation  
de ces dispersions et sur leurs applications.

Parmi ces monomères cationiques, certains sont  
nouveaux, leur synthèse faisant l'objet d'une demande de  
10 brevet français déposée ce jour au nom de la Société  
déposante et ayant pour titre "Nouveaux monomères à groupes  
amino quaternaires, leur procédé de fabrication, et les  
nouveaux (co)polymères obtenus à partir de ces nouveaux  
monomères". Ce nouveau procédé de fabrication s'applique  
15 également à des monomères connus, conformément à une demande  
de brevet également déposée ce jour au nom de la Société  
déposante.

Ces nouveaux monomères cationiques permettent  
l'obtention de (co)polymères hydrosolubles, insolubles dans  
20 une solution aqueuse de sels minéraux, mais solubles par  
simple dilution à l'eau. Cette propriété des (co)polymères  
est ainsi mise à profit pour générer, par précipitation, en  
cours de polymérisation en milieu aqueux salin, des  
particules de (co)polymères qui sont stabilisées par un  
25 second (co)polymère, soluble quant à lui dans le milieu et  
qui joue le rôle de dispersant. Les dispersions aqueuses de  
(co)polymères hydrosolubles ainsi obtenues, qui font l'objet  
de la présente invention, sont utilisées dans diverses  
30 applications, lesquelles font également l'objet de la  
présente invention.

Les polymères hydrosolubles sont utilisés pour  
différentes applications et, en particulier, comme  
floculants pour le traitement des eaux urbaines, résiduaires  
et industrielles, la déshydratation des boues générées,  
35 comme épaisseurs et agents de traitement des sols. Il  
est bien connu que les systèmes aqueux de tels polymères  
hydrosolubles à haut extrait sec sont gélatineux et

présentent des viscosités très élevées, qui rendent leur manipulation et leur stockage difficiles. Le problème posé à l'homme du métier est la réalisation de tels systèmes aqueux mais ayant à la fois un extrait sec élevé et une 5 faible viscosité.

Les procédés conventionnels de synthèse de ces polymères comprennent la polymérisation en solution, en suspension inverse et en émulsion inverse. La polymérisation en solution et la polymérisation en 10 suspension inverse conduisent à des produits à l'état de poudre qui présentent l'inconvénient de générer de la poussière au moment de l'utilisation, de se dissoudre difficilement dans l'eau et de ne pas pouvoir former des solutions aqueuses de polymères de concentration élevée qui 15 puissent être manipulées aisément. Outre cette mise en oeuvre incommodante qui est propre à l'état pulvérulent du produit, ces deux procédés présentent un désavantage en termes de productivité, d'une part en raison de la faible concentration en monomère utilisée en cours de la 20 polymérisation, et, d'autre part, à cause d'une étape de séchage et/ou broyage induisant une augmentation du temps de cycle et un surcoût de consommation d'énergie. Le procédé en émulsion inverse qui est connu depuis environ deux 25 décennies conduit quant à lui à un produit ayant un solvant organique polluant.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été développé une nouvelle technique de polymérisation conduisant à des dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles dont l'originalité réside sur le plan de la 30 présentation, c'est-à-dire exemptes de solvant polluant, ne générant pas de poussière, rapidement solubles dans l'eau, de faible viscosité à taux de polymère élevé et prêtes à l'emploi. En revanche, cette technologie nécessite la mise au point des dispersants polymères adaptés pour la stabilité 35 du polymère dispersé en milieu salin ou non salin.

Certains auteurs ont préparé des polymères hydrosolubles cationiques ou non ioniques par polymérisation de monomères hydrosolubles en présence de dispersant

polymère de faible masse. Le brevet européen EP-B-170 394 décrit une dispersion de particules de gel de polymère de taille supérieure à 20 µm dans une solution de dispersant de poly(acrylique de sodium) ou de poly(chlorure de 5 diallyldiméthylammonium). Cependant, ce produit présente l'inconvénient d'avoir une viscosité élevée après une longue période de stockage, la viscosité ne pouvant être diminuée qu'après cisaillement ou agitation.

Les demandes de brevets européens EP-A-183 466 10 et EP-A-525 751, les brevets américains US-A-4 929 655 et US-A-5 006 590 et la demande de brevet européen EP-A-657 478 proposent le cas de polymérisation précipitante en milieu salin de monomères hydrosolubles, dont le polymère précipite sous forme de particules, puis est dispersé par le biais de 15 l'agitation et stabilisé par des dispersants polymères de faible masse, solubles quant à eux en milieu salin. Par ailleurs, ces particules sont difficiles à stabiliser à raison de leur grosse taille (2-50 µm).

Le problème qui se pose par conséquent à l'homme 20 du métier comprend :

- (1) d'une part, la mise au point de dispersants polymères solubles en milieu aqueux salin et assurant une bonne stabilité des particules ; et
- (2) d'autre part la mise au point de comonomères 25 hydrosolubles, permettant la fabrication de copolymères insolubles dans une solution aqueuse de sels, pour permettre, par précipitation, la formation des particules et, par conséquent, la dispersion de polymère dite "émulsion eau/eau".

En ce qui concerne le dispersant, deux approches peuvent être envisagées pour atteindre cet objectif de 30 stabilisation : d'une part en viscosifiant la phase continue par le biais des effets associatifs apportés par le dispersant pour éviter la sédimentation des particules, et, d'autre part, en favorisant une adsorption efficace du dispersant à la surface des particules pour une meilleure 35 efficacité en tant que colloïde protecteur, pour éviter la coalescence des particules. Dans ce dernier cas, les motifs

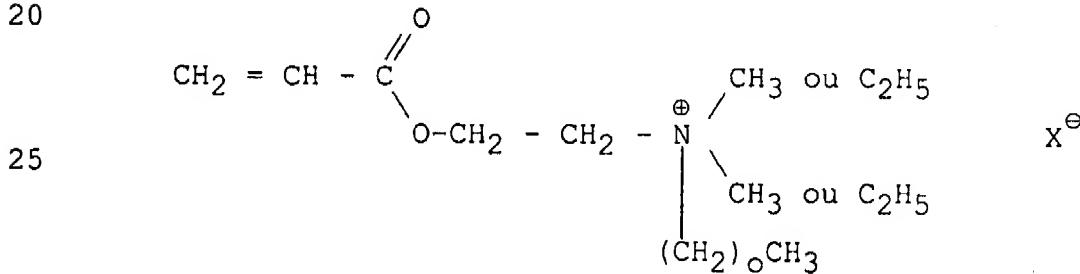
hydrophobes présents dans la structure du dispersant peuvent fortement y contribuer. Ces dispersants doivent avoir des faibles masses, pour assurer leur solubilité en milieu aqueux salin et posséder des fonctions cationiques nécessaires pour la floculation. Les dispersants typiques de ces polymérisations sont le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ou le copolymère chlorure de diallyldiméthylammonium/chlorure de (méth)acryloyloxyéthyl-diméthylhexadécylammonium (cf. demande de brevet européen EP-A-657 478). Dans ce dernier cas, il est décrit que le caractère associatif peut être assuré par les chaînes alkyle du chlorure de (méth)acryloyloxyéthylhexadécylammonium. La synthèse de ce dispersant s'opère en milieu aqueux, ne permettant ainsi que l'utilisation du second comonomère qui certes est moins hydrophile que le chlorure de diallyldiméthylammonium, mais doit être hydrosoluble. Ce point limite considérablement le caractère hydrophobe de ces copolymères dispersants. Il est important de préciser qu'une augmentation du caractère hydrophobe devrait permettre l'obtention d'une dispersion de fluidité améliorée.

En ce qui concerne le polymère précipité à stabiliser, des copolymères cationiques ou amphotères sont obtenus en polymérisant en présence de dispersant, d'eau et de sels, un mélange de monomères hydrosolubles. Le copolymère n'étant pas soluble en milieu aqueux salin, il se forme des particules de polymère, par précipitation, en raison de la diminution des répulsions électrostatiques du polyélectrolyte de masse molaire élevée. Le mélange typique de monomère pour ce type de polymérisation est constitué de (méth)acrylamide, de chlorure de (méth)acryloyloxyéthyl-diméthyltriméthyl ammonium et le chlorure de (méth)acryloyxéthyldiméthylbenzyl ammonium (brevet américain US-A-4 929 655). Ce dernier joue un rôle important dans la précipitation du polymère cationique formé en cours de synthèse et dans la formation de particules. Le brevet américain US-A-5 587 415 montre qu'il est possible de s'affranchir de ce monomère en le substituant par un autre

équivalent dans lequel le groupe benzyle est remplacé par une chaîne alkyle suffisamment hydrophobe en C<sub>4</sub>-10. De même, le brevet américain US-A-5 614 602 montre qu'on peut atteindre le même résultats en substituant partiellement le (méth)acrylamide par un N-alkylacrylamide ou par un N,N-dialkylacrylamide. La demande de brevet européen EP-A-0 717 056 revendique des dispersions de polymères hydrosolubles amphotères à base de monomères cationiques, dont le chlorure de (méth)acryloxyéthyldiméthyldiméthylbenzyl ammonium, et anioniques (acide acrylique), synthétisées en présence de dispersant.

Les documents-brevets JP-A-61 123 610, EP-A-183 466 et US-A-5 006 590 décrivent un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse saline de polymère hydrosoluble à base d'au moins 5% molaire de chlorure d'acryloxyéthyldiméthylbenzyl ammonium (ADAMQUAT BZ). La demande de brevet européen EP-A-0 525 751 concerne des monomères de formule générale :

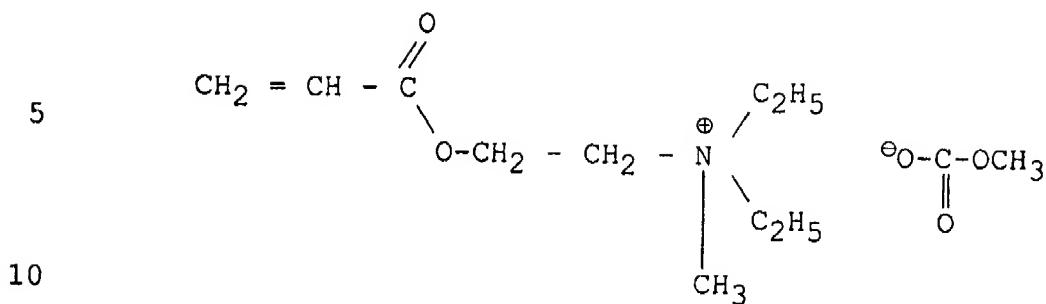
20



25

avec o entier de 3 à 9 et X<sup>⊖</sup> = anion monovalent pouvant être Cl<sup>⊖</sup>, Br<sup>⊖</sup> ou I<sup>⊖</sup>,

dont l'ADAMQUAT C10, monomère correspondant à o = 9, qui, utilisé à raison d'au moins 5% molaire permet l'obtention de dispersions aqueuses salines. Le brevet américain US-A-5 696 228 propose l'utilisation d'acrylate de diéthylaminoéthyle quaternisé par le sulfate de diméthyle :



(ADAE DMS)

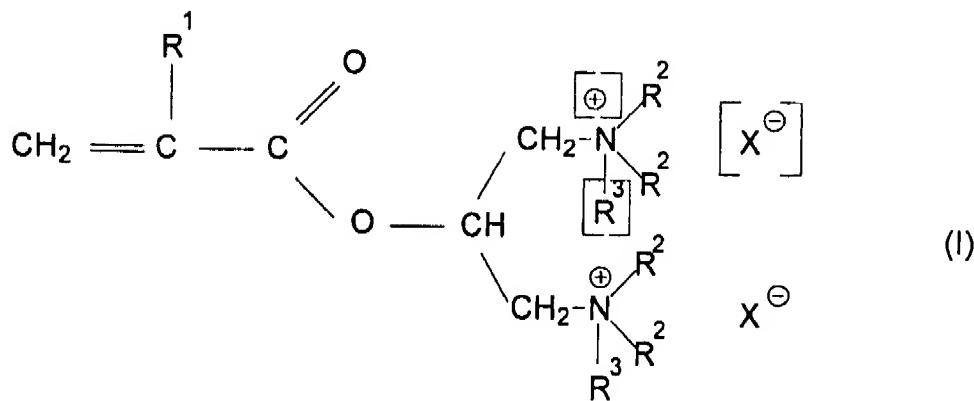
(entre 5 et 55% molaire) en combinaison avec 0 à 35% molaire d'ADAMQUAT BZ ou d'ADAMQUAT MC (chlorure d'acryloxyéthyl-triméthylammonium) pour la préparation de dispersions aqueuses salines.

La Société déposante a maintenant découvert des monomères cationiques qui permettent la préparation de polymères hydrosolubles, insolubles dans une solution aqueuse de sels minéraux, mais solubles par simple dilution à l'eau. Elle a ainsi mis au point un procédé de préparation de nouvelles dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles, stabilisées par un dispersant polymère, ces dispersions aqueuses répondant aux objectifs fixés de présenter une bonne fluidité et une bonne stabilité au stockage.

La Société déposante vient de montrer que des copolymères obtenus en couplant les monomères précités (de la famille du S-ADAMQUAT 2BZ qui sera décrite plus en détail ci-après) avec les monomères de la famille de l'ADAMQUAT BZ (qui sera également décrite plus en détail ci-après), permettent d'une part, de préparer des dispersions aqueuses fluides en utilisant un taux molaire des monomères de la famille de l'ADAMQUAT BZ généralement inférieur à 5%, et, d'autre part, d'améliorer le procédé et la fluidité des dispersions de polymères ayant un taux en ces monomères de la famille de l'ADAMQUAT BZ qui est supérieur à 5%.

La présente invention a donc d'abord pour objet une dispersion aqueuse saline d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une compositions de monomères, comprenant 40 pour 100 parties en moles :

(1) de 0,10 à 65 parties en moles d'au moins un composé de formule (I) :



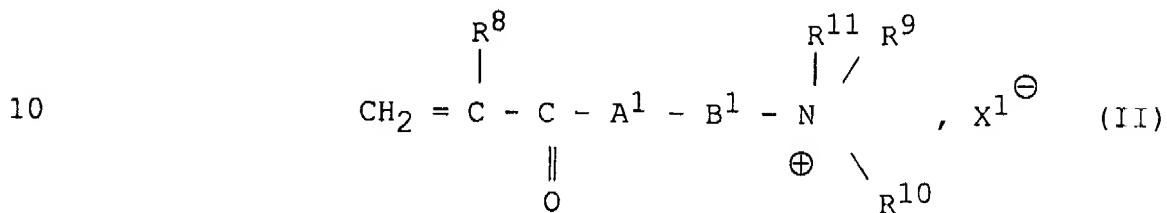
dans laquelle :

- $\text{R}^1$  représente H ou  $-\text{CH}_3$  ;
- 5 -  $\text{R}^2$  représente  $-\text{CH}_3$  ;  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ;  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ou  $-\text{C}_4\text{H}_9$  ; et
- le composé (I) est facultativement quaternarisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les  $\text{R}^3$ ,  $\text{X}^\ominus$  et  ${}^\oplus$  associés à cet azote sont entre crochets ;
- 10 - lorsque le composé (I) est quaternarisé sur un seul azote,  $\text{R}^3$  et  $\text{X}^\ominus$  ont les significations suivantes:
  - (1)  $\text{R}^3$  représente  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  ; et  $\text{X}^\ominus$  représente  $\text{Cl}^\ominus$  ou  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^\ominus$  ; ou
  - (2)  $\text{R}^3$  représente  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$  avec p entier de 3 à 11 ; et  $\text{X}^\ominus$  représente  $\text{Br}^\ominus$  ou  $\text{I}^\ominus$  ;
- 15 - lorsque le composé (I) est quaternarisé sur les deux azotes, les deux  $\text{X}^\ominus$  peuvent être identiques ou différents et les deux  $\text{R}^3$  peuvent être identiques ou différents, auquel cas :
  - (3)  $\text{R}^3$  représente  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  ; et  $\text{X}^\ominus$  représente  $\text{Cl}^\ominus$  ; ou
  - (4)  $\text{R}^3$  représente  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$  avec p entier de 3 à 11 ; et  $\text{X}^\ominus$  représente  $\text{Br}^\ominus$  ou  $\text{I}^\ominus$  ;
  - (5) parmi les composés (I) quaternarisés sur les deux azotes et ayant les deux  $\text{R}^3$  différents, si l'un des  $\text{R}^3$  représente  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ; et  $\text{X}^\ominus$  représente  $\text{Cl}^\ominus$  ou  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^\ominus$ ,

l'autre représente  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , le  $\text{X}^\ominus$  associé représentant  $\text{Cl}^\ominus$ , ou représente  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$  avec  $p$  entier de 3 à 11, le  $\text{X}^\ominus$  associé représentant  $\text{Br}^\ominus$  ou  $\text{I}^\ominus$  ;

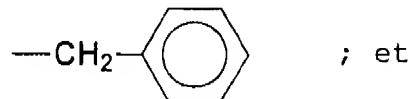
5 (2) de 0,5 à 95 parties en moles d'au moins un monomère choisi parmi :

(2a) ceux de la formule (II) :



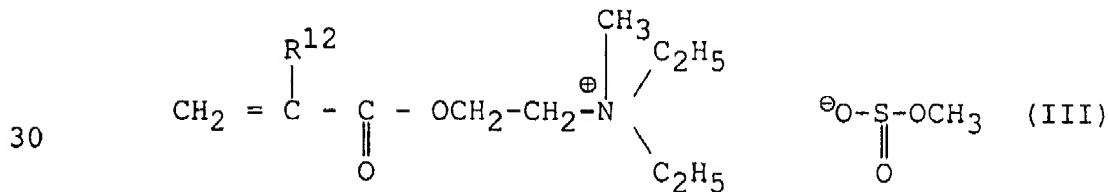
dans laquelle :

- $\text{R}^8$  représente H ou  $-\text{CH}_3$  ;
- $\text{A}^1$  représente  $-\text{O}-$  ou  $-\text{NH}-$  ;
- $\text{B}^1$  représente  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ou  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$  ;
- $\text{R}^9$  et  $\text{R}^{10}$  représentent chacun  $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  ;
- $\text{R}^{11}$  représente  $-(\text{CH}_2)_o\text{CH}_3$ , avec  $o$  entier de 3 à 9, ou



- $\text{x}^1 \ominus$  représente un ion monovalent, tel que  $\text{Cl}^\ominus$ ,  $\text{SCN}^\ominus$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$  et  $\text{Br}^\ominus$  ; et

25 (2b) ceux de formule (III) :

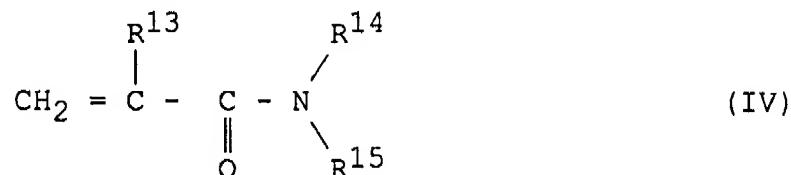


dans laquelle :

-  $R^{12}$  représente H ou  $-CH_3$  ;

(3) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de formule (IV) :

5



10

dans laquelle :

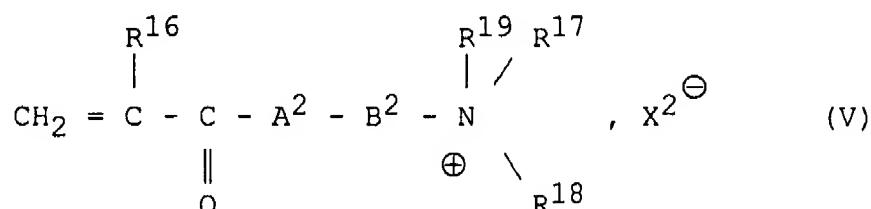
-  $R^{13}$  représente H ou  $-CH_3$  ;

-  $R^{14}$  et  $R^{15}$ , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en  $C_{1-5}$  ;

15

(4) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de formule (V) :

20



dans laquelle :

-  $R^{16}$  représente H ou  $-CH_3$  ;

25

-  $A^2$  représente  $-O-$  ou  $-NH-$  ;

-  $B^2$  représente  $-CH_2CH_2-$  ,  $-CH_2CH_2CH_2-$  ou  $-CH_2CHOHCH_2-$  ;

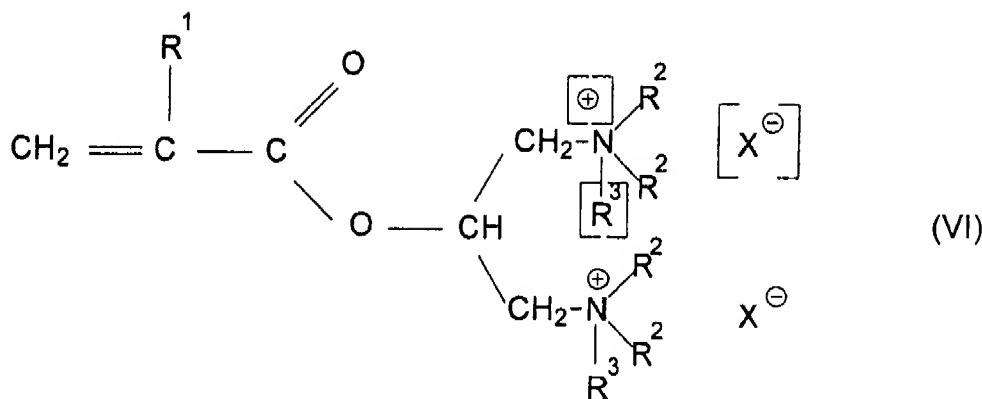
-  $R^{17}$  et  $R^{18}$  représentent chacun indépendamment  $-CH_3$  ou  $-CH_2CH_3$  ;

30

-  $R^{19}$  représente H,  $-CH_3$  ou  $-CH_2CH_3$  ;

-  $x^2 \ominus$  représente un anion monovalent, tel que  $Cl^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CH_3SO_3^-$  et  $Br^-$  ;

- (5) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de la formule (VI) :



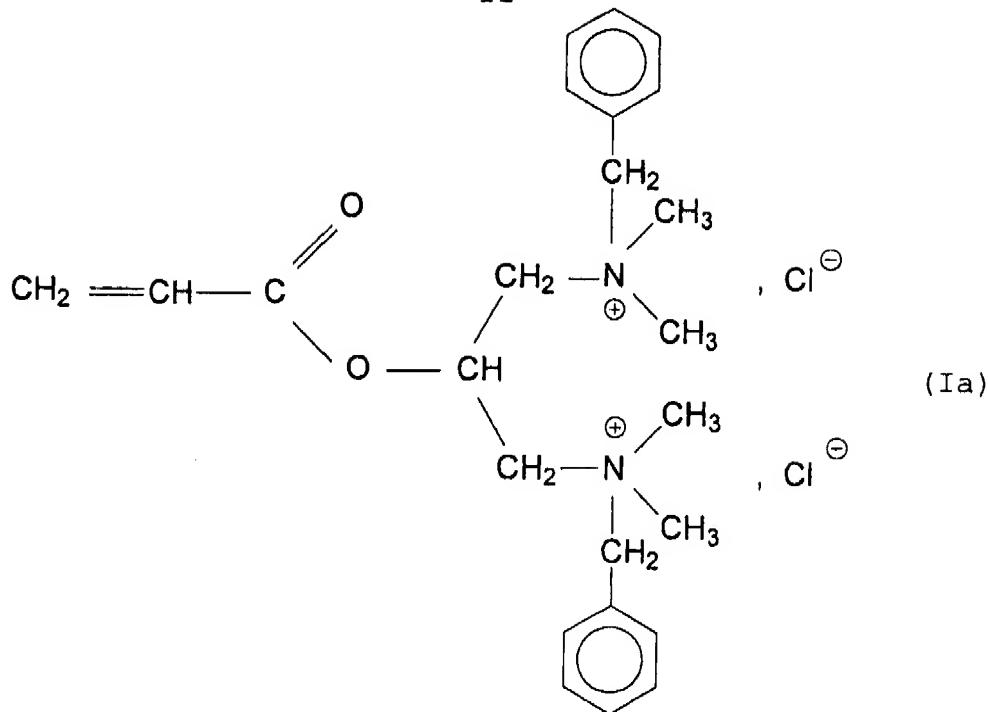
dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub> ;
- 5 - R<sup>2</sup> représente -CH<sub>3</sub> ; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ; et
- le composé (IV) est facultativement quaternarisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R<sup>3</sup>, X<sup>⊖</sup> et R<sup>4</sup> associés à cet azote sont entre crochets ;
- 10 - R<sup>3</sup> représente -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ; et
- X<sup>⊖</sup> représente Cl<sup>⊖</sup> ou CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> ; et
- lorsque le composé (VI) est quaternarisé sur les 15 deux azotes, les deux X<sup>⊖</sup> peuvent être identiques ou différents et les deux R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents ; et

- (6) de 0 à 50 parties en moles d'au moins un monomère anionique choisi parmi les acides carboxyliques à insaturation éthylénique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique, les acides sulfuriques à insaturation éthylénique et les dérivés de ces acides (tels que, par exemple, les sels).

Le monomère de formule (I) préféré est le composé de formule (Ia) :

11

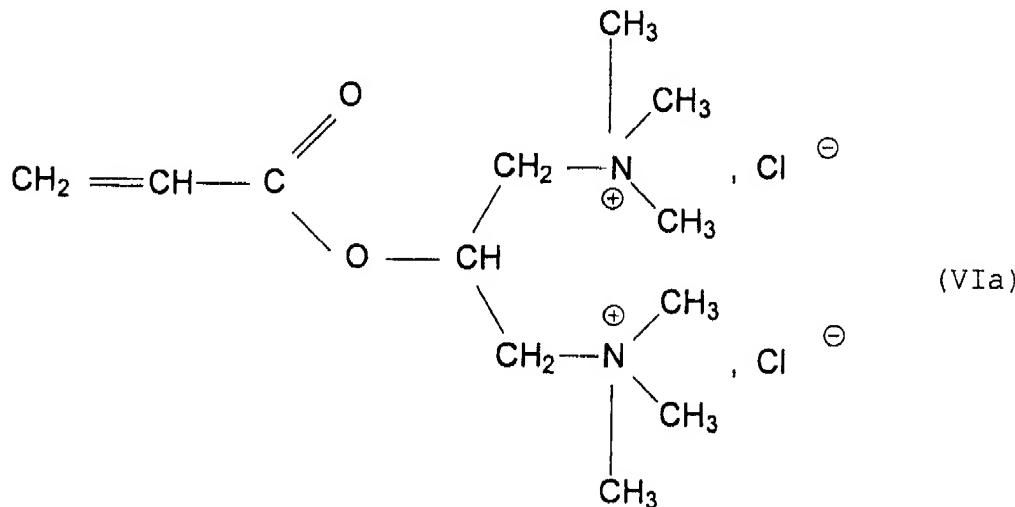


A titre d'exemples de monomères (2a), on peut citer d'ADAMQUAT BZ et l'ADAMQUAT C10, dont les désignations ont été indiquées ci-dessus.

5 A titre d'exemples de monomères (3), on peut citer l'acrylamide, le N-méthylacrylamide et le N,N-diméthyl acrylamide.

10 A titre d'exemples de monomères (4), on peut citer les halogénures (chlorures) de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium.

A titre d'exemple de monomère (5), on peut citer le composé de formule (VIa) :



A titre d'exemples de monomères (6), on peut citer l'acide (méth)acrylique et l'acide 3-sulfopropyl-(méth)acrylate.

Conformément à un mode de réalisation préféré des 5 dispersions selon l'invention, celles-ci contiennent :

- (A) de 10 à 50 parties en poids, en particulier de 15 à 30 parties en poids, de copolymère dispersé à base de la composition des monomères (1) à (6) précités ;
- (B) de 0,5 à 25 parties en poids, en particulier de 1 à 10 parties en poids, d'au moins un (co)polymère dispersant ; et
- (C) de 10 à 45 parties en poids, en particulier de 21,5 à 34 parties en poids, d'au moins un sel minéral tel que la solution aqueuse dudit sel dissout ledit copolymère dispersant sans dissoudre ledit copolymère dispersé formé en cours de polymérisation,

le complément étant constitué par l'eau.

Le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi les (co)polymères de masse molaire inférieure 20 à 600 000, cationiques, amphotères ou non ioniques, solubles ou partiellement solubles en milieu aqueux salin.

A titre d'exemple, on peut indiquer :

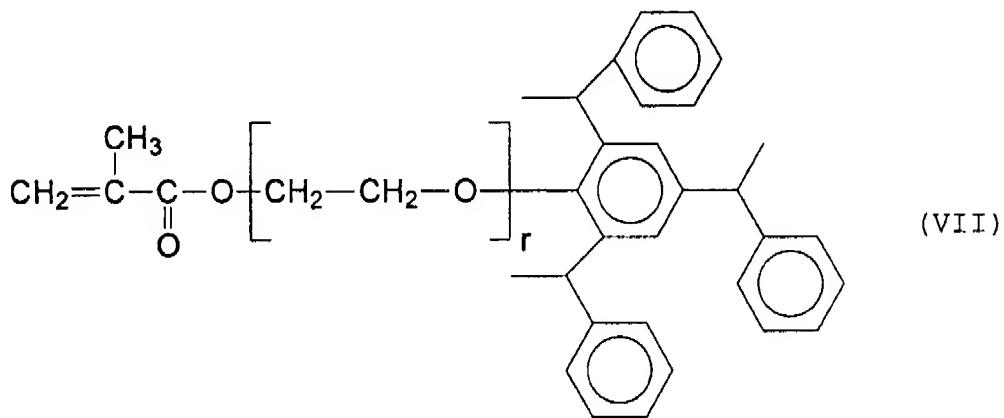
- le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ;
- le poly(chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium) ;
- les copolymères à base de chlorure de diallyldiméthylammonium ou de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium ;
- les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et quaternisés par un chlorure d'alkyle ou de benzyle ou 30 par un acide ;
- le poly(chlorure d'acrylamido propyl propyl triméthyl ammonium) ;
- le polyacrylamide ;
- le poly(alcool vinylique) ; et
- le poly(oxyde d'éthylène).

Les dispersants préférés sont :

- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement

hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styrule soit une chaîne alkyle ;

- les polymères amphotères à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium, d'acide méthacrylique et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styrule soit une chaîne alkyle ;
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styrule soit une chaîne alkyle ; et
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de (méth)acrylate d'alkyle à longue chaîne en C<sub>12-30</sub>, le méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styrule étant représenté par la formule (VII) :



avec r entier de 1 à 60.

Le ou les sels (C) sont des sels minéraux dont la solution aqueuse dissout les polymères dispersants sans dissoudre le polymère dispersé formé au cours de la polymérisation. Les sels représentatifs sont le sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium, le sulfate d'aluminium, le chlorure de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hydrogénophosphate de sodium. Ces sels kosmotropiques

peuvent être combinés avec un sel chaotropique tel que le thiocyanate de sodium ou le thiocyanate d'ammonium.

La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse telle que 5 définie ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on conduit une polymérisation radicalaire en milieu aqueux salin du ou des monomères (1) à (6) tels que définis ci-dessus, en présence d'au moins un dispersant polymère (B) tel que défini ci-dessus, et d'au moins un sel minéral (C) tel que 10 défini ci-dessus.

On prépare la dispersion aqueuse en utilisant notamment :

- de 10 à 50 parties en poids, notamment de 15 à 15 30 parties en poids, de la composition des monomères hydrosolubles (1) à (6) précités ;
- de 0,5 à 25 parties en poids, notamment de 1 à 10 parties en poids, du ou des dispersants polymères (B) ; et
- de 10 à 45 parties en poids, notamment de 21,5 à 20 34 parties en poids, du ou des sels (C), ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B), le ou les sels (C) et la composition des monomères (1) à (6).

25 Le ou les sels (C) peuvent être ajoutés en deux fois. Ainsi, pendant la polymérisation, on peut ajouter 10 à 30 parties en poids de sel(s), de préférence 16,5 à 25 parties en poids, et, en post-addition, rajouter 2 à 15 parties en poids de sel(s). La totalité du ou des sels 30 peut également être ajoutée pendant la polymérisation.

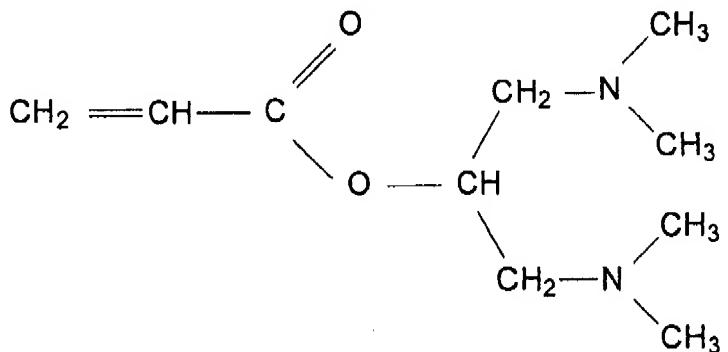
La polymérisation peut être amorcée par différents moyens, comme les générateurs de radicaux libres tels que les peroxydes, les composés diazoïques ou les persulfates, ou par irradiation. Le mode préféré selon l'invention est 35 l'amorçage par le dichlorhydrate de 2,2'-azo-bis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine) ou le chlorhydrate de 2,2'-azo-bis(2-aminopropane). Ces amorceurs peuvent être combinés avec un accélérateur de décomposition. La température de

polymérisation est comprise entre -40 °C et 160 °C, étant de préférence de 30 à 95 °C. La conversion est supérieure à 99%.

La présente invention porte également sur l'utilisation des dispersions de copolymères hydrosolubles telles que définies ci-dessus ou préparées par le procédé tel que défini ci-dessus, comme agents de flocculation pour le traitement des eaux usées ; agents déshydratants ; agents de rétention de fibres et charges dans les procédés de fabrication du papier ; agents facilitant le nettoyage de supports tels que le textile ; agents de dispersion de charges ; agents d'inhibition pour le transfert de pigments et colorants sur divers supports tels que le textile ; et épaississants.

Les exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les parties et pourcentages indiqués sont en poids sauf indication contraire, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

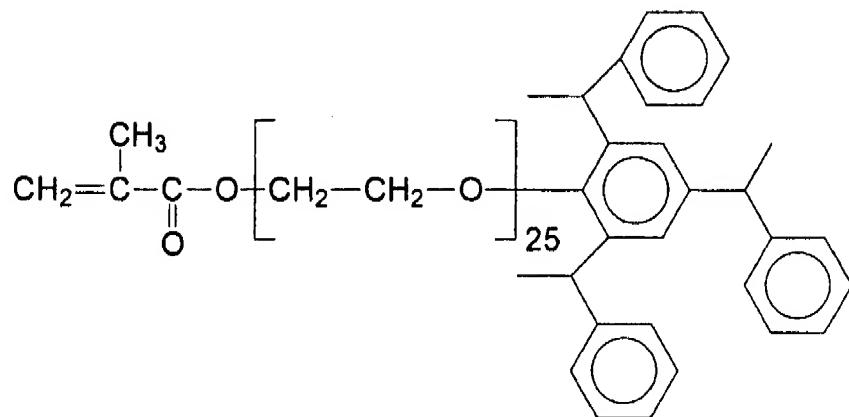
- |    |             |   |   |
|----|-------------|---|---|
| 20 | ADAME       | : | acrylate de diméthylaminoéthyle                             |
|    | ADAMQUAT MC | : | chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium                  |
|    | ADAMQUAT BZ | : | chlorure d'acryloxyéthyldiméthyl-benzyl ammonium            |
| 25 | S-ADAME     | : | acrylate de (2-diméthylamino-1-diméthylaminométhyl)éthyle : |



S-ADAMQUAT 2BZ : composé de la formule (Ia) précitée

SIPOMER SEM : méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styrole, de formule :

5



AMA : acide méthacrylique

ABAH : chlorhydrate de 2,2'-azo-bis-(2-amino-propane)

VA-044 : dichlorhydrate de 2,2'-azo-bis-(N,N'-diméthylèneisobutyramidine)

EXEMPLE 1 (DE PRÉPARATION) :

(a) Synthèse du S-ADAME

Dans un réacteur en verre de 1 litre, on charge :

- 15 - 292 g de 1,3-bis-diméthylamino-2 propanol ;  
 - 242 g de triéthylamine ; et  
 - 0,373 g de phénothiazine en tant que stabilisant.

Dans ce mélange agité, sous bullage d'air, à température ambiante, on ajoute, en 1 heure, 226 g d'anhydride acrylique. La température augmente pour atteindre 50°C. Après 2 heures supplémentaires de réaction, le mélange est refroidi et on ajoute 50 ml d'eau. Après décantation, on obtient une phase organique supérieure

de 450 g, laquelle est distillée sous pression réduite pour isoler 250 g du composé de l'intitulé (pureté GC  $\geq$  99%).

(b) Quaternisation du S-ADAME en S-ADAMQUAT 2BZ

Dans un réacteur en verre de 250 ml, on charge  
5 44,2 g du S-ADAME obtenu au point (a) stabilisé avec  
1500 ppm d'éther méthylique de l'hydroquinone et 150 g de  
 $\text{CHCl}_3$ . Le mélange sous agitation et sous bullage d'air est  
porté à 50°C. On ajoute en 1 heure, 55,9 g de chlorure de  
10 benzyle. Après 25 heures de réaction, l'acrylate de départ  
a disparu et l'on ajoute 33 g d'eau. On décante une phase  
supérieure qui est débarrassée des traces de  $\text{CHCl}_3$  par  
stripping à l'air à 45°C sous pression réduite  
( $P = 1,33 \times 10^4$  Pa) (100 mm Hg)). On obtient ainsi 115,2 g  
15 de solution aqueuse contenant 75% de monomère cationique  
quaternaire ayant la structure attendue, déterminée par  
RMN  $^{13}\text{C}$ . Ce monomère est appelé S-ADAMQUAT 2BZ.

EXEMPLE 2 : Préparation d'un copolymère dispersant

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit sous  
agitation :

- 20 - 703,3 parties d'eau ;  
- 36, 83 parties de styrène ; et  
- 339,4 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;  
- 33,6 parties de solution aqueuse commerciale  
constituée de SIPOMER SEM, AMA et eau, dans les  
25 proportions de 60% de SIPOMER SEM, 20% d'AMA et 20%  
d'eau.

On porte le réacteur à 70°C sous balayage d'azote  
et agitation (150 tpm ; agitateur à ancre). On introduit  
ensuite, quand la température du milieu réactionnel est  
30 stabilisée à 70°C, 0,2 partie d'ABAH. Après 3 heures de  
réaction à 70°C, on porte la température du milieu  
réactionnel à 80°C et on introduit 0,2 partie d'ABAH. Après  
2 heures de cuisson à 80°C, on refroidit et on récupère une

solution à 30,3% de copolymère hydrosoluble ayant la composition molaire :

styrène / ADAMQUAT MC / SIPOMER SEM / AMA  
19,23 / 76,25 / 0,67 / 3,84.

5 EXEMPLE 3 : Préparation d'une dispersion aqueuse de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous agitation :

- 10 - 130 parties d'eau ;  
- 120 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2 ;  
- 20,43 parties d'une solution aqueuse à 73,5% de S-ADAMQUAT 2BZ ;  
- 87,50 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;  
- 60,70 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC ;  
- 15,85 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ ;  
et  
20 - 100 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,12 partie de VA-044 dilué dans 12 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,048 partie de VA-044 dilué dans 6 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h 30, on réalise une post-addition de :

- 30 - 32 parties de sulfate d'ammonium ;  
- 0,6 partie de thiocyanate d'ammonium ; et  
- 6 parties d'acide acétique.

Après une heure de mélange, on refroidit à 30°C, et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / ADAMQUAT BZ / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC  
65 / 4,95 / 3,5 / 26,55 molaire,  
stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et  
5 ayant une viscosité Brookfield de 1200 mPa.s (1200 cP) à  
25°C.

EXEMPLE 4 : Préparation d'une dispersion aqueuse de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

10 Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous agitation :

- 138 parties d'eau ;
- 120 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à  
15 l'Exemple 2 ;
- 17,57 parties d'une solution aqueuse à 73,5% de S-ADAMQUAT 2BZ ;
- 88,38 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
- 62,70 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
- 20 - 15,85 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ;  
et
- 100 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,12 partie de VA-044  
25 dilué dans 12 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,048 partie de VA-044 dilué dans 6 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et  
30 au bout de 2h 30, on réalise une post-addition de :

- 32 parties de sulfate d'ammonium ;
- 0,6 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 6 parties d'acide acétique.

Après une heure de mélange, on refroidit à 30°C,  
35 et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / ADAMQUAT BZ / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC 65 / 4,95 / 3 / 27 molaire, stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et 5 ayant une viscosité Brookfield de 1350 mPa.s (1350 cP) à 25°C.

EXEMPLE 5 : Préparation d'une dispersion aqueuse de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

10 Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous agitation :

- 138 parties d'eau ;
- 120 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à 15 l'Exemple 2 ;
- 12,04 parties d'une solution aqueuse à 73,5% de S-ADAMQUAT 2BZ ;
- 90,27 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
- 66,16 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
- 20 - 16,35 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ ; et
- 100 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,12 partie de VA-044 25 dilué dans 5 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,048 partie de VA-044 dilué dans 6 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et 30 au bout de 2h 30, on réalise ensuite une post-addition de :

- 32 parties de sulfate d'ammonium ;
- 0,6 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 6 parties d'acide acétique.

Après une heure de mélange, on refroidit à 30°C, 35 et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère

Acrylamide / ADAMQUAT BZ / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC  
65 / 4,95 / 2 / 27 molaire,  
stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et  
ayant une viscosité Brookfield de 1800 mPa.s (1800 cP) à  
5 25°C.

EXEMPLE 6 (Comparatif) : Préparation d'une dispersion aqueuse de copolymère hydrosoluble sans S-ADAMQUAT 2BZ

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous  
10 agitation :

- 138 parties d'eau ;
- 120 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2 ;
- 15 - 96,72 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
- 72,30 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC ;
- 17,25 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ ;  
et
- 100 parties de sulfate d'ammonium.

20 On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,12 partie de VA-044 dilué dans 12 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,048 partie de VA-044 dilué dans 6 parties d'eau, et on laisse la 25 réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h30, on réalise une post-addition de :

- 32 parties de sulfate d'ammonium ;
- 0,6 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 30 - 6 parties d'acide acétique.

Après une heure de mélange, on refroidit à 30°C et on vide le réacteur.

Le produit prend en masse au bout de 20 minutes de polymérisation et l'on obtient un gel constitué de  
35 copolymère

acrylamide / ADAMQUAT BZ / ADAMQUAT MC

66 / 4,95 / 29,05 molaire

et du dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une forte viscosité, non mesurable par le dispositif précédent.

5 Pour un taux de 4,95% molaire d'ADAMQUAT BZ dans la composition des monomères à polymériser, il n'est donc pas possible d'obtenir une dispersion aqueuse de polymère. Le copolymère ne comportant pas suffisamment de motifs cationiques peu hydrophiles pour permettre la précipitation 10 du polymère, se transforme en gel hautement visqueux. En revanche, l'incorporation de faible taux de S-ADAMQUAT 2BZ (2 à 3,5% molaire) dans la composition du monomère en conservant le taux d'ADAMQUAT BZ à 4,95% molaire, rend le nouveau copolymère moins hydrophile, favorisant ainsi sa 15 précipitation et l'obtention d'une dispersion aqueuse fluide. Par ailleurs, la fluidité de la dispersion est améliorée en augmentant le taux de S-ADAMQUAT 2BZ.

EXEMPLE 7 (Comparatif) : Préparation d'une dispersion de  
polymère hydrosoluble sans  
20 S-ADAMQUAT 2BZ

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous agitation :

- 138 parties d'eau ;
- 25 120 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2 ;
- 96,0 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
- 62,53 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC ;
- 27,47 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ ;
- 30 et
- 100 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,12 partie de VA-044 dilué dans 12 parties d'eau. La température est maintenue 35 à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,048 partie de VA-044 dilué dans 6 parties d'eau, et on laisse la

réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h30, on réalise une post-addition de :

- 32 parties de sulfate d'ammonium ;
- 5 - 0,6 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 6 parties d'acide acétique.

Après une heure de mélange, on refroidit à 30°C et on vide le réacteur.

Le produit prend en masse au bout de 20 minutes 10 de polymérisation et l'on obtient un gel constitué de copolymère

acrylamide / ADAMQUAT BZ / ADAMQUAT MC

66,5 / 8 / 26 molaire

et du dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une 15 forte viscosité, non mesurable par le dispositif précédent.

Pour un taux plus élevé d'ADAMQUAT BZ (8% molaire) dans la composition des monomères à polymériser, il n'est donc pas possible d'obtenir une dispersion aqueuse de polymère. Le copolymère ne comportant pas suffisamment de 20 motifs cationiques peu hydrophiles pour permettre la précipitation du polymère, se transforme en gel hautement visqueux.

EXEMPLE 8 : Préparation d'une dispersion aqueuse de 25 copolymère hydrosoluble ayant 8% molaire d'ADAMQUAT BZ couplé avec le S-ADAMQUAT 2BZ et stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous 30 agitation :

- 138 parties d'eau ;
- 120 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2 ;
- 35 - 11,74 parties de solution aqueuse à 73,5% de S-ADAMQUAT 2BZ ;
- 88,57 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;

- 57,86 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
- 25,93 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ;
- et
- 100 parties de sulfate d'ammonium.

5 On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,12 partie de VA-044 dilué dans 12 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,048 partie de VA-044 dilué dans 6 parties d'eau, et on laisse la 10 réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h30, on réalise une post-addition de :

- 32 parties de sulfate d'ammonium ;
- 0,6 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 15 - 6 parties d'acide acétique.

Après une heure de mélange, on refroidit à 30°C et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / ADAMQUAT BZ / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC  
20 65 / 8 / 2 / 25 molaire stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une viscosité Brookfield de 1050 mPa.s (1050 cP) à 25°C.

EXEMPLE 9 : Préparation d'une dispersion aqueuse de copolymère hydrosoluble ayant 8% molaire d'ADAMQUAT BZ couplé avec le S-ADAMQUAT 2BZ et stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous 30 agitation :

- 138 parties d'eau ;
- 120 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2 ;
- 35 - 17,25 parties de solution aqueuse à 73,5% de S-ADAMQUAT 2BZ ;

- 86,77 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
  - 54,41 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
  - 25,40 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ;  
et
- 5 - 100 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,12 partie de VA-044 dilué dans 12 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,048 partie de VA-044 dilué dans 6 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h30, on réalise une post-addition de :

- 32 parties de sulfate d'ammonium ;
- 15 - 0,6 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 6 parties d'acide acétique.

Après une heure de mélange, on refroidit à 30°C et on vide le réacteur.

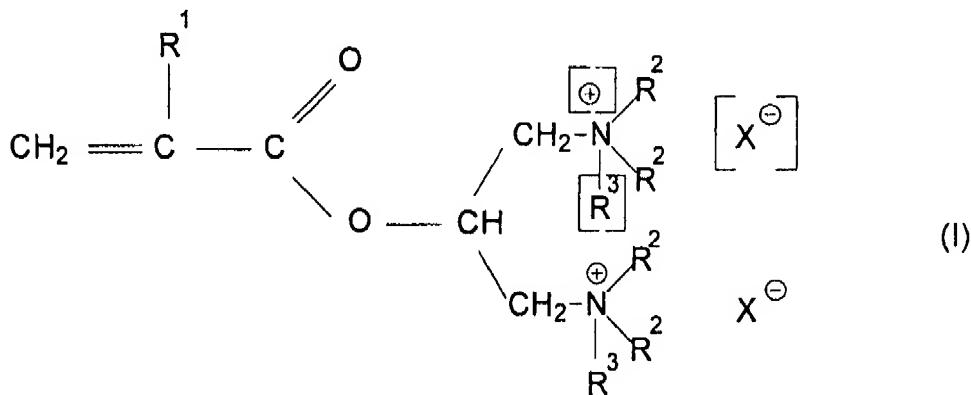
On obtient une dispersion stable de copolymère  
20 acrylamide / ADAMQUAT BZ / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC  
65 / 8 / 3 / 24 molaire  
stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et  
ayant une viscosité Brookfield de 800 mPa.s (800 cP) à  
25°C.

25 Pour un taux plus élevé d'ADAMQUAT BZ (8% molaire)  
dans la composition des monomères à polymériser,  
l'incorporation de S-ADAMQUAT 2BZ présente l'avantage d'une  
part d'améliorer la fluidité de la dispersion, et d'autre  
part d'éviter d'obtenir un produit hautement visqueux en  
30 cours de polymérisation.

## REVENDICATIONS

1 - Dispersion aqueuse saline d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une compositions de monomères, comprenant pour 100 parties en moles :

- 5 (1) de 0,10 à 65 parties en moles d'au moins un composé de formule (I) :



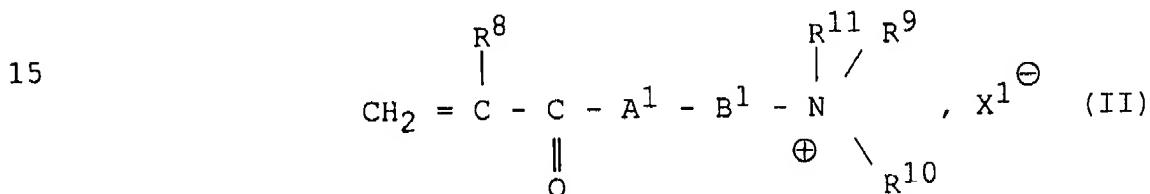
dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub> ;
- R<sup>2</sup> représente -CH<sub>3</sub> ; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; et
- 10 - le composé (I) est facultativement quaternarisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R<sup>3</sup>, X<sup>⊖</sup> et <sup>⊕</sup> associés à cet azote sont entre crochets ;
- lorsque le composé (I) est quaternarisé sur un seul azote, R<sup>3</sup> et X<sup>⊖</sup> ont les significations suivantes:
- 15 (1) R<sup>3</sup> représente -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; et X<sup>⊖</sup> représente Cl<sup>⊖</sup> ou CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> ; ou
- (2) R<sup>3</sup> représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> avec p entier de 3 à 11 ; et X<sup>⊖</sup> représente Br<sup>⊖</sup> ou I<sup>⊖</sup> ;
- 20 - lorsque le composé (I) est quaternarisé sur les deux azotes, les deux X<sup>⊖</sup> peuvent être identiques ou différents et les deux R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents, auquel cas :
- (3) R<sup>3</sup> représente -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; et X<sup>⊖</sup> représente Cl<sup>⊖</sup> ; ou
- 25 (4) R<sup>3</sup> représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> avec p entier de 3 à 11 ; et X<sup>⊖</sup> représente Br<sup>⊖</sup> ou I<sup>⊖</sup> ;

(5) parmi les composés (I) quaternarisés sur les deux azotes et ayant les deux R<sup>3</sup> différents, si l'un des R<sup>3</sup> représente -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; et X<sup>⊖</sup> représente Cl<sup>⊖</sup> ou CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>, l'autre représente -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, le X<sup>⊖</sup> associé représentant Cl<sup>⊖</sup>, ou représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> avec p entier de 3 à 11, le X<sup>⊖</sup> associé représentant Br<sup>⊖</sup> ou I<sup>⊖</sup> ;

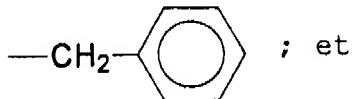
(2) de 0,5 à 95 parties en moles d'au moins un monomère choisi parmi :

(2a) ceux de la formule (II) :



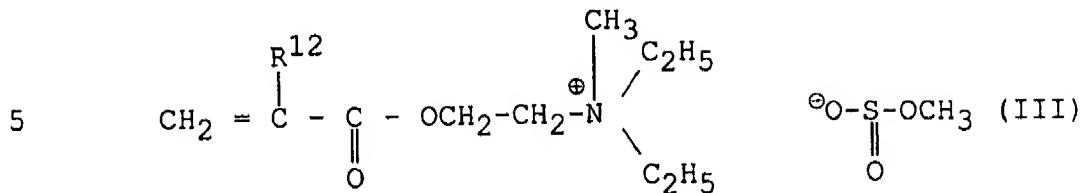
dans laquelle :

- 20
- R<sup>8</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub> ;
  - A<sup>1</sup> représente -O- ou -NH- ;
  - B<sup>1</sup> représente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ou -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- ;
  - R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup> représentent chacun -CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ;
  - 25
  - R<sup>11</sup> représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-CH<sub>3</sub>, avec o entier de 3 à 9, ou



- 30
- x<sup>1</sup>  $\Theta$  représente un ion monovalent ; et

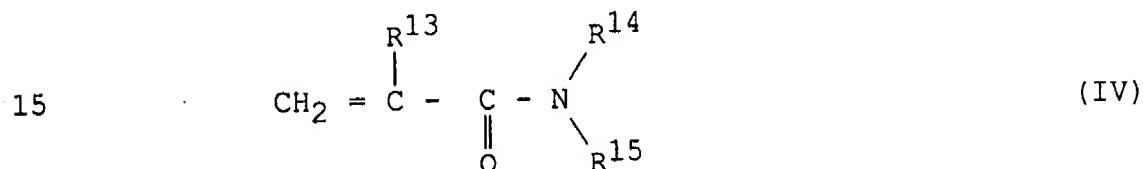
(2b) ceux de formule (III) :



dans laquelle :

10      -  $\text{R}^{12}$  représente H ou  $-\text{CH}_3$  ;

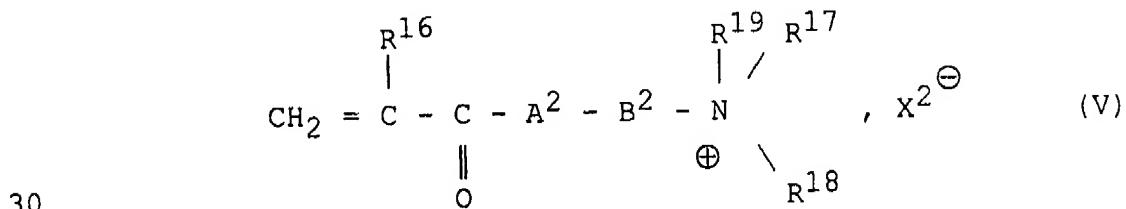
(3) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de formule (IV) :



dans laquelle :

20      -  $\text{R}^{13}$  représente H ou  $-\text{CH}_3$  ;  
 -  $\text{R}^{14}$  et  $\text{R}^{15}$ , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en  $\text{C}_{1-5}$  ;

(4) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de formule (V) :

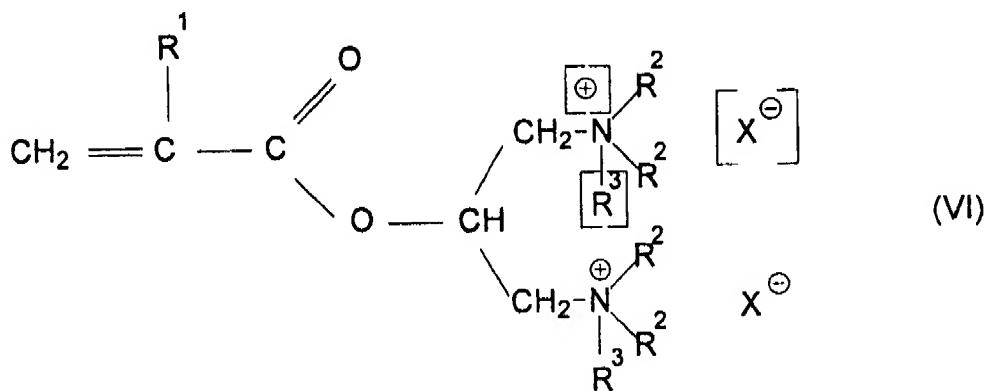


dans laquelle :

35      -  $\text{R}^{16}$  représente H ou  $-\text{CH}_3$  ;  
 -  $\text{A}^2$  représente  $-\text{O}-$  ou  $-\text{NH}-$  ;  
 -  $\text{B}^2$  représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou  
 $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-$  ;  
 -  $\text{R}^{17}$  et  $\text{R}^{18}$  représentent chacun indépendamment  
 $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  ;

- $R^{19}$  représente H, -CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ;
- $X^2\ominus$  représente un anion monovalent ;

(5) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de  
5 la formule (VI) :

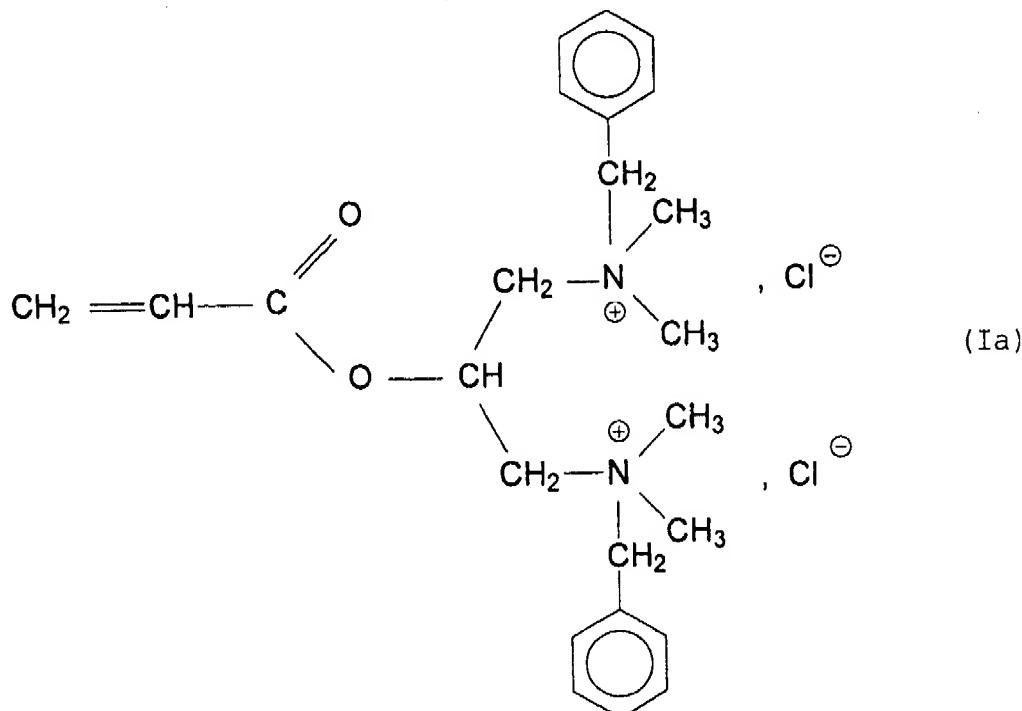


dans laquelle :

- $R^1$  représente H ou -CH<sub>3</sub> ;
- $R^2$  représente -CH<sub>3</sub> ; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ; et
- le composé (IV) est facultativement quaternarisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les  $R^3$ ,  $X^{\ominus}$  et  $X^{\oplus}$  associés à cet azote sont entre crochets ;
- $R^3$  représente -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ; et
- $X^{\ominus}$  représente Cl<sup>⊖</sup> ou CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> ; et
- lorsque le composé (VI) est quaternarisé sur les deux azotes, les deux  $X^{\ominus}$  peuvent être identiques ou différents et les deux  $R^3$  peuvent être identiques ou différents ; et

(6) de 0 à 50 parties en moles d'au moins un monomère anionique choisi parmi les acides carboxyliques à insaturation éthylénique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique, les acides sulfuriques à insaturation éthylénique, et les dérivés de ces acides.

2 - Dispersion aqueuse selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé (I) est celui représenté par la formule (Ia) :



5

3 - Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait qu'elle contient, pour 100 parties en poids :

- (A) de 10 à 50 parties en poids de copolymère dispersé à base de la composition des monomères (1) à (6) tels que définis à l'une des revendications 1 et 2 ;
- (B) de 0,5 à 25 parties en poids d'au moins un (co)polymère dispersant ; et
- (C) de 10 à 45 parties en poids d'au moins un sel minéral tel que la solution aqueuse dudit sel dissout le (co)polymère dispersant sans dissoudre le copolymère dispersé formé en cours de polymérisation, le complément étant constitué par l'eau.

- 4 - Dispersion aqueuse selon la revendication 3, caractérisée par le fait qu'elle contient :
- (A) de 15 à 30 parties en poids du copolymère dispersé;

- (B) de 1 à 10 parties en poids du ou des (co)polymères dispersants ; et  
(C) de 21,5 à 34 parties en poids du ou des sels minéraux, le complément étant constitué par l'eau.

5 5 - Dispersion selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi les (co)polymères de masse moléculaire inférieure à 600 000, cationiques, amphotères ou non-ioniques, solubles ou partiellement 10 solubles en milieu aqueux salin.

6 - Dispersion selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi :

- le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ;
- le poly(chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium) ;
- les copolymères à base de chlorure de diallyldiméthylammonium ou de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium ;
- les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et 20 quaternisés par un chlorure d'alkyle ou de benzyle ou par un acide ;
- le poly(chlorure d'acrylamido propyl propyl triméthyl ammonium) ;
- le polyacrylamide ;
- le poly(alcool vinylique) ; et
- le poly(oxyde d'éthylène).

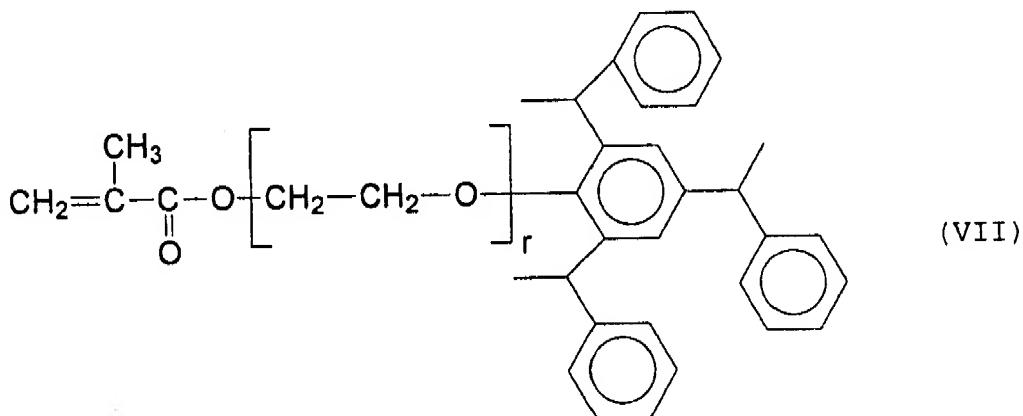
7 - Dispersion selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères dispersants sont choisis parmi :

30 - les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styrule, soit une chaîne alkyle ;

35 - les polymères amphotères à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium, d'acide méthacrylique et de méthacrylate polyéthoxy avec ou

sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;

- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de (méth)acrylate d'alkyle à longue chaîne en C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, le méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styryle étant représenté par la formule (VII) :



avec r entier de 1 à 60.

15           8 - Dispersion selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le ou les sels (C) sont choisis parmi le sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium, le sulfate d'aluminium, le chlorure de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hydrogénophosphate de sodium, ces sels kosmotropiques pouvant être combinés avec 20 un sel chaotropique tel que le thiocyanate de sodium ou le thiocyanate d'ammonium.

25           9 - Procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse telle que définie à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation radicalaire en milieu aqueux salin du ou des monomères (1) à (6) tels que définis à l'une des revendications 1 et 2, en présence d'au moins un dispersant polymère (B) tel que

défini à la revendication 3, et d'au moins un sel minéral (C) tel que défini à la revendication 3.

10 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'on prépare la dispersion aqueuse en utilisant :

- de 10 à 50 parties en poids de la composition des monomères hydrosolubles (1) à (6) ;
  - de 0,5 à 25 parties en poids du ou des dispersants polymères (B) ; et
- 10 - de 10 à 45 parties en poids du ou des sels (C), ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B), le ou les sels (C) et la composition des monomères (1) à (6).

15 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'on prépare la dispersion aqueuse en utilisant :

- de 15 à 30 parties en poids de la composition des monomères hydrosolubles (1) à (6) ;
- de 1 à 10 parties en poids du ou des dispersants polymères (B) ; et
- de 21,5 à 34 parties en poids du ou des sels (C), ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B), le ou les sels (C) et la composition des monomères (1) à (6).

20 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température de -40°C à 160°C.

25 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température de 30 à 95°C.

30 - Utilisation des dispersions de copolymères hydrosolubles telles que définies à l'une des revendications 1 à 8 ou préparée par le procédé tel que défini à l'une des revendications 9 à 13, comme agents de flocculation pour le traitement des eaux usées ; agents déshydratants ; agents de rétention de fibres et charges

dans les procédés de fabrication du papier ; agents facilitant le nettoyage de supports tels que le textile ; agents de dispersion de charges ; agents d'inhibition pour le transfert de pigments et colorants sur divers supports 5 tels que le textile ; et épaississants.